

アミンゲルスラリーを用いるDACプロセスのモデル解析

著者	清田 佳美
著者別名	SEIDA, Y.
雑誌名	東洋大学紀要 自然科学篇
巻	64
ページ	61-72
発行年	2020-03
URL	http://id.nii.ac.jp/1060/00011483/

アミンゲルスラリーを用いるDACプロセスのモデル解析

清田佳美*

Model analysis of DAC process with amine gel slurry

Yoshimi SEIDA *

Abstract

Thermo-responsive amine gels are a candidate for the adsorbent in the energy-saving CO₂ chemisorption process due to their reduction in desorption and recovery temperature of CO₂. A significant decrease in the CO₂ desorption temperature and increase in the cycle capacity (CO₂ amount that can be separated and recovered by one cycle of temperature swing operation) can be obtained simultaneously in the gels with low LCST prepared by hydrophobization of polymer network of the gels. An equilibrium CO₂ adsorption model in the gel-slurry system was developed in the present study to understand the dynamics of the system in the CO₂ adsorption and recovery. Influences of the pK_a of amines and pH of the gel-slurry on the adsorption capacity for CO₂ were examined as a function of temperature using the theoretical model. The potential performance of the gel-slurry system in the application for DAC was estimated.

1. 緒言

CO₂回収の実用的手法のひとつに、分離プロセスが簡便で処理能が高い化学吸着プロセスがある。燃焼排ガス中のCO₂分離回収においてアミンを吸着剤として利用するCO₂化学吸着・回収プロセスが実用化されている。近年は、大気中からCO₂を捕捉・回収する手法としてこの化学吸着プロセスを用いるDAC (Direct Air Capture) プロセスの検討も進められている [1-3]。この化学吸着プロセスはアミンからCO₂を脱着回収する際に高温 (> 393 K) の熱処理を要するため、プロセスのエネルギー消費が大きくなる。このための、

*東洋大学自然科学研究室 〒112-8606 東京都文京区白山 5-28-20

Natural Science Laboratory, Toyo University, 5-28-20 Hakusan, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8606, Japan

エネルギー消費の大幅な低減を図ることが本プロセスの重要な検討課題になっている [4]。化学吸着を利用するCO₂分離回収プロセスにおいては、低品位の安価な熱源から得られる温度レベルでプロセスを駆動することができればプロセスのエネルギー消費低減につながる。水系において、三級アミンは静電的相互作用（式r1）を介してCO₂を重炭酸イオンの形態で吸着する。この系は、CO₂脱着・再生に消費するエネルギーが少ないことが特徴である。一級、二級アミンにみられるカルバメートを形成する共有結合性の吸着が起こらないことに起因する。このため、三級アミンやヒンダードアミンはCO₂脱着プロセスのエネルギー消費（脱着回収プロセス温度）を削減するCO₂吸着剤の候補になっている。



架橋高分子鎖からなるハイドロゲルの高分子鎖上に化学修飾された三級アミンでは、ハイドロゲルの体積変化に応じてアミンのpKa変化が誘起されることが知られている。架橋高分子ハイドロゲルのこの特性により、水系においてアミンのCO₂脱着温度を低下させることができることから、省エネルギーのCO₂分離回収プロセスを実現する吸着材設計の一つとして注目されている [5-7]。この吸着材は、温度に応じて大きな体積変化を生じる温度応答性架橋高分子ハイドロゲルに三級アミンを導入することにより容易に実現できる。ゲルの物理化学的特性と導入アミンのpKaの関係について、中和滴定 [8]、ゲルを構成する高分子鎖の化学組成 [9]、ゲル内外の溶液pH [10]、ゲルを構成する高分子鎖の下限臨界溶液温度（LCST）に対するCO₂吸着の影響などの観点から検討がなされている [11]。

LCST型の高分子鎖を有する温度応答性架橋高分子ハイドロゲルにおいて、ゲルの相（膨潤体積）と溶液pHおよび水中溶存CO₂の吸着状態の関係は概ね以下のように考えることができる。まず、ゲル中のpHがゲルに修飾したアミンのpKaよりも小さい場合には、ゲルのLCSTより低い温度域においてゲルは膨潤相を呈し、ゲル内のアミンはプロトン化して正の電荷を帯びるため、水に溶解してイオン化しているCO₂（重炭酸イオン）は静電的相互作用によりアミンに吸着する。ゲルのLCST [5, 6] を超える高温域では、ゲルは収縮相を呈し、ゲル内のアミンのpKaがゲルのpHに比べて小さくなるとアミンは脱プロトン化するため静電的に吸着している重炭酸イオンを脱着しCO₂ガスが放出される。従って、ゲルを構成する高分子鎖のLCSTはCO₂分離回収プロセスの重要な指標となり、CO₂分離回収プロセスのパフォーマンスはLCSTに大きく依存することになる。Flory-Huggins-Tanakaの理論 [12] をベースに考えると、温度応答性高分子ハイドロゲルのLCST制御要素は、主鎖高分子の組成 [13]、高分子鎖のイオン基含有量 [14]、イオン基のイオン化率 [15]、溶媒種 [16]、高分子鎖と相互作用する共存分子 [17]、および溶媒やゲル高分子鎖の水和構造に影響を及ぼす添加物 [18] などが考えられることから、これらの制御要素と分離回収特性の関係を把握する体系的な検討が有効である。また、プロセスの単純さ、既存のインフラへの適応性などを考慮すると、ゲル微粒子が溶媒に分散した回分型スラリーの吸着材形態を適用してCO₂分離回収プロセスのパフォーマンスを評価することが有効である。

著者らはこれまでに温度応答性高分子鎖を形成するN-イソプロピルアクリルアミド

(NIPA、ポリマーのLCST=水系で306 K) およびN-*tert*-ブチルアクリルアミド (NTBA、LCST <273 K) とN-3-ジメチルアミノ-プロピルアクリルアミド (第三級アミン) を共重合した温度応答性架橋ハイドロゲルのCO₂分離を検討している [19]。ゲル高分子鎖のNIPA/NTBA比 (すなわち高分子鎖のLCST) の異なるこのハイドロゲルの微粒子を種々合成し、そのゲル微粒子を分散したゲルスラリーを用いてゲルの構造とCO₂の分離回収特性 (サイクル容量) の相関データを取得してきた [19]。本論文では、このゲルスラリーシステムのCO₂吸着分離・回収特性およびそのメカニズムを理解する目的で、CO₂吸着分離・回収プロセスの現象論的観察結果を参考にして平衡論的な吸着モデルを構築した。構築したモデルを用いてDAC条件におけるゲルの吸着分離特性評価 (アミンのpKa、ゲル内外のpHとCO₂吸着量、サイクル容量の相関把握) を試みた。

2. 理論解析

2.1 モデル

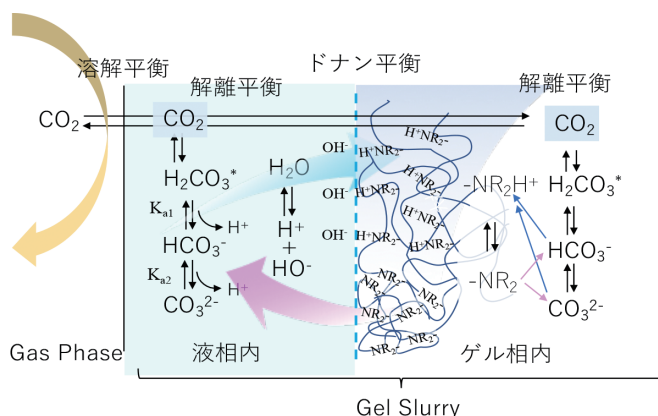


Fig. 1 Model diagram of the gel-slurry system

ゲルスラリーシステムのCO₂吸着、分離回収特性について、平衡吸着モデルを構築し解析した。これまで液相系における様々なアミンのCO₂平衡吸着モデルが示されている [20-23]。三級アミンに対する液相系のCO₂平衡吸着モデルはXiaoらによる報告がある [24]。そこで、本研究ではXiaoらの報告を参考にしてゲルスラリー系のモデル化を試みた。Fig. 1に本系のモデル概念図を示す。本研究で対象にしているゲルスラリーシステムは、イオン基 (アミン) を有する温度応答性高分子ゲルが液相中に分散し、システムの温度およびゲル内外のpHに応じてゲルの膨潤体積とゲル中のイオン基の解離平衡定数 (pKa) が変化する点に特徴がある。ゲルの体積変化はアミンの密度やゲル-溶液界面におけるイオンの分配などに影響するが、本研究ではモデルを簡単にするためゲルの膨潤体積は一定と仮定した。体積変化による種々の影響は直接評価できないが、幅広いpKa変化やアミン濃度

に対するCO₂吸着分離特性を調べることによってその影響を考察した。本系のモデルでは、実際に行った実験条件に即して、一定濃度のCO₂を含む気相とスラリーが接触し、常に気液平衡（溶解平衡）が成り立つ系であると仮定する。スラリー中では、CO₂は溶存炭酸を生成しつつスラリーのpHに応じて解離平衡（炭酸、重炭酸の生成反応）にあるものと仮定する。液相系内およびゲル相内の物質収支、系内の電気的中性条件、水のイオン積、アミンの解離平衡と液相—ゲル相界面におけるドナン平衡を考慮している（Fig. 1）。

2.2 気液平衡

CO₂の溶解平衡（気液平衡）にはヘンリー則を適用した。ここで水の蒸気圧の影響を考慮した。気相のCO₂分圧（ p_{CO_2} ）と平衡状態にあるCO₂溶解量は（1）式によって求まる。CO₂の水への溶解は発熱反応であるため、液温が高いほどCO₂の溶解度は低下することになる。このため（1）式のヘンリー定数は温度依存性を考慮し（2）式により算出した[21]。飽和水蒸気圧はTetens式 [25] を用いて算出した。

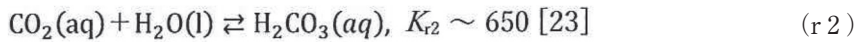
$$p_{CO_2} = Hx_{CO_2} \text{ where } x_{CO_2} = n_{CO_2}/(n_{CO_2} + n_{H_2O}) \quad (1)$$

$$\ln(H) = 11.181 - 1949.6/T + 0.0822\ln(T) \quad (2)$$

ここで、 H と T はそれぞれヘンリー定数と絶対温度を表す。 n_{H_2O} と n_{CO_2} は、水および溶存CO₂のモル数を表す。

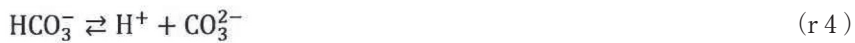
2.3 溶存CO₂の解離平衡と液相のモデル化

石田らの報告[21]によると、水に溶解したCO₂の多くは水相内でCO₂の形態で溶存する。（3）式で定義される溶存CO₂および溶存CO₂から生成する炭酸（H₂CO₃（aq））との総量であるH₂CO₃*の濃度は、近似的に溶解したCO₂全量と同等みなせる。



$$[H_2CO_3^*] = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3(aq)] \quad (3)$$

溶解したCO₂は水中で炭酸を生成し（（r2）式）、溶液のpHに依存して（（r3）（r4）式）示す解離平衡になる。各解離反応の平衡定数はそれぞれ（4）、（5）式で表される。PlummerおよびBusenberg [22] によって報告されている（5）、（6）式を用いて各平衡定数の温度依存性を考慮する。



$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \text{ (解離度 } \alpha) \quad (4)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (\text{解離度 } \beta) \quad (5)$$

$$pK_{a1} = -(-356.3094 - 0.06091964T + 21834.37/T + 126.8339\text{Log}(T) - 1684915/T^2) \quad (6)$$

$$pK_{a2} = -(-107.8871 - 0.0325284T + 5151.79/T + 38.925611\text{Log}(T) - 563713.9/T^2) \quad (7)$$

全溶解CO₂量 c_0 はマスバランスより (8) 式で表される。

$$[H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = c_0 \quad (8)$$

同時に (9)、(10) 式で示す水のイオン積および電気的中性条件を満たす。

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (9)$$

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (10)$$

(4)～(10) 式から、液相中の各成分の濃度は液相のプロトン濃度 (c_H) の関数として (11)～(13) 式で表せる。

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1}c_H}{c_H^2 + c_H K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} c_0 \quad (11)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}}{c_H^2 + c_H K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} c_0 \quad (12)$$

$$[H_2CO_3^*] = \frac{c_H^2}{c_H^2 + c_H K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} c_0 \quad (13)$$

以上のことから、スラリーに吸収されるCO₂量は c_H と c_0 の関数として求めることができる。

2.4 ゲル-液界面における分配平衡およびゲル相のモデル

イオン性ハイドロゲルでは、一般的にゲルと接する水相との界面（ゲルの外表面）において電気二重層を生成する。その結果、この界面においてイオンの分配が起こる。このことを考慮するため、スラリーの液相とゲル相の界面でドナン平衡が成り立つと仮定している。アミノ基（イオン基）の解離反応とその解離平衡定数 $K_{a,g}$ （解離度 β_g ）はそれぞれ(r5)、(14) 式で表わせる。



$$K_{a,g} = \frac{[-\text{NR}_2][\text{H}^+]}{[-\text{NR}_2\text{H}^+]} = \frac{[\text{X}][\text{H}^+]}{[\text{X}^+]} \quad (\text{degree of dissociation, } \beta_g) \quad (14)$$

アミノ基 (X) の物質収支から (15) 式が成立つ。

$$[\text{X}^+] = [\text{X}]_0 - [\text{X}] \quad (15)$$

$[\text{X}]_0$ はアミノ基の全量濃度を表す。液相—ゲル相界面におけるドナン平衡は (16) 式で表す [26]。

$$c_{i,L} = p^{z_i} c_{i,g} \quad (16)$$

ここで、 $c_{i,L}$ および $c_{i,g}$ は、それぞれゲルスラリーの液相およびゲル相のイオン種 i の濃度を、ドナン比 (界面におけるゲル内外のイオン種の濃度比) とイオン種 i の価数をそれぞれ p と z_i で表している。

ゲル相の電荷バランス (電気的中性条件) は次式で与えられる。

$$[-\text{NR}_2\text{H}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (17)$$

(11) - (16) 式を (17) 式に代入することによって (18) 式が得られる。

$$\begin{aligned} p^2[\text{H}^+]_L^2 + p^3[\text{H}^+]_L([\text{X}_0] + K_{a,g}) - p^2([\text{H}^+]_L[\text{HCO}_3^-]_L + K_w) \\ - p\left(2[\text{H}^+]_L[\text{CO}_3^{2-}]_L + K_{a,g}[\text{HCO}_3^-]_L + \frac{K_{a,g}K_w}{[\text{H}^+]_L}\right) - 2K_{a,g}[\text{CO}_3^{2-}]_L = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

2.5 ゲル表面電荷の影響モデル

Yangらは温度応答性のイオン性線状ポリマーを含む水溶液のpH変化について報告している [9]。水溶液のpHが温度に依存して可逆的に変化する現象について、温度応答性ポリマーに固定されたイオン (アミン) 基の影響を考察している。本研究の系では、ゲルスラリー中の液相に存在する水酸化物イオン (アニオン) がゲル表面のプロトン化したアミノ基 (カチオン) に静電的に引き付けられ (表面電荷を中和するために液相に存在する水酸化物イオンが吸着する)、その結果、スラリーの液相のpHが変化することが考えられる。実際、実験的にスラリー中のゲルを細かくしてゆくと液相のpHが低下することや、スラリーの温度に依存してpHが大きく変化する現象を観察している [19]。本解析モデルでは、「スラリーのpHに影響する表面電荷の量」/「ゲルの総電荷量」をゲルの表面電荷寄与率 (β) と定義する変数を新たに導入し、スラリーのpHに及ぼすゲルの表面電荷の影響を考慮することとした。 β の定義の詳細は既報 [19] を参照されたい。

2.6 モデル計算

DAC近似条件すなわち $p\text{CO}_2=400\text{ppm}$ 条件で、以下の手順により種々の温度ならびにアミンの pK_a 条件における CO_2 吸収量 Q を求めた。モデルで用いる各定数は文献値を用いた。計算の手順を以下に示す。

- 1) ヘンリー則に基づいて気相の CO_2 と平衡な溶存 CO_2 (H_2CO_3^*) 量を求める。
- 2) 求めた CO_2 溶存量から、炭酸の解離平衡および電荷バランスを同時に満たすスラリーの液相組成と液相pH (pH_L) を算出する。
- 3) スラリー中の液相とゲル相の界面においてドナン平衡が存在するという仮定に基づいて、先に求めた液相組成と平衡なゲル相内の組成を計算する。この際も、ゲル相中の炭酸の解離平衡および電荷バランスは満たすこととしている。
- 4) 各温度、 pK_a における CO_2 収着量を求めることにより、(19) 式を用いてゲルスラリーシステムの温度スイング操作による CO_2 回収可能量（サイクル容量）を把握することが可能である。ここで、 T_L および T_H は、それぞれ CO_2 吸着（低温側）および脱着（高温側）温度を表す。サイクル容量は実質的に回収可能な CO_2 量の上限を意味する。

$$\text{cycle capacity} = Q_{T_L} - Q_{T_H} \quad (19)$$

3. 結果と考察

Table 1 に計算に用いたパラメータおよび結果の一例を示す。スラリーの液相およびゲル相内の各成分濃度の計算値やCO₂取着量 Q (表中では $M(Tot)$ と表示) を記載している。スラリー中のゲル量や表面電荷の寄与率 β などは実験的に観測した情報を参考に設定している。

Table 1 計算に用いたパラメータ値および計算結果の一例

Summary															
<System condition>									<System total>						
Temp=	303	[K]	VR of gel =	0.20	[L]				S(total)=	1.13.E-03	[mol/L]	M(Tot)=	2.20E-04	[mol]	
Henry Const	184.26	[MPa]	カゲル体積率	0.97	[-]	表面密と考慮									
P(H2O)=	40.26	[hPa]	変換係[X]=	0.005	[mol/L]										
PCO2=	400	[ppm]	rvoir liqVol=	0.20	[L]										
P(CO2)=	0.390	[hPa]	sl/Liq ratio=	0.5	[L]/[L]										
			Total Vol=	0.4	[L]										
<Solution>									<Gel phase>						
Salt Co=	0	[mol/L]							pKa=	10.35					
pKa1=	6.33		pKa2=	10.29					[X]=	0.01	[mol/L-gel]	nX=	1.00E-03	[mol]	
[H+]=S	3.16.E-08	[mol/L]							Donnan P=	1.877E-01					
pH _S =	7.50								[H+] _g =	5.94E-09	[mol/L]				
α =	0.94		β =	1.62.E-03					pH _g =	8.23					
[H2CO3]*=	1.17E-05	[mol/L]	[H2CO3]*S=	2.35E-06	[mol]				[H2CO3]* _g =	1.17E-05		M(H2CO3) _g =	2.27E-06	[mol]	
[HCO3-] _S =	1.74E-04	[mol/L]	[HCO3-] _S =	3.48E-05	[mol/L]				[HCO3-] _g =	9.28E-04	[mol/L]	[HCO3-] _g =	1.79E-04	[mol]	
[CO32-] _S =	2.83E-07	[mol/L]	[CO32-] _S =	5.66E-08	[mol/L]				[CO32-] _g =	8.03E-06	[mol/L]	[CO32-] _S =	1.55E-06	[mol]	
[X+] _{Surf} =	1.75E-04	[mol/L]	表面密と率=	0.03500	X _{surf} /X ₀				[X-] _g =	4.79E-03	[mol/L]	M(X+) _g =	9.24E-04	[mol]	
[OH-] _S =	3.16E-07	[mol/L]							[X+]/[X] ₀ =	9.58E-01	[-]				
S(L)=	1.86E-04	[mol/L]	M(Tot) _S =	3.724E-05	[mol]				[OH-] _g =	1.68E-06	[mol/L]	M(Tot) _g =	1.83E-04	[mol]	
β 2 =	0.035								OH _g =	9.47.E-04	[mol/L]				

Fig. 2 にスラリーのpHおよびCO₂収着量 Q （スラリーに吸収されたCO₂の総量）の温度依存性を示す。今回の計算では、気相のCO₂濃度一定の境界条件のもとで計算を行っており、スラリー中の液相のpH (pH_L) はゲル中のアミンの pK_{ag} に依存しない。一方、ゲル相中のpH (pH_g) はイオン基であるアミンの存在により液相よりも高くなり、その値は pK_a (=プロトン化したアミンの濃度) に依存する。スラリー内のpHはアミンの pK_a が変わらなければ温度の上昇とともに高くなるのがわかる。ゲルスラリーの温度ならびにアミンの pK_a に依ってゲル内外のpHおよびCO₂吸着量が変化する。アミンの pK_a が一定値の場合、収着量 Q は温度の上昇とともにCO₂溶解度の減少の影響を受けて単調に減少する。その傾向は pK_a が小さいほど顕著になる。一方、 pK_a が小さくなるとゲル内外のイオンの濃度差が減少する。アミンの pK_a の減少はゲル相の収縮によって起こり、界面電荷の減少を伴う。温度の上昇とともにアミンの pK_a がより小さくなる系において、収着量 Q は大幅に減少することになる。

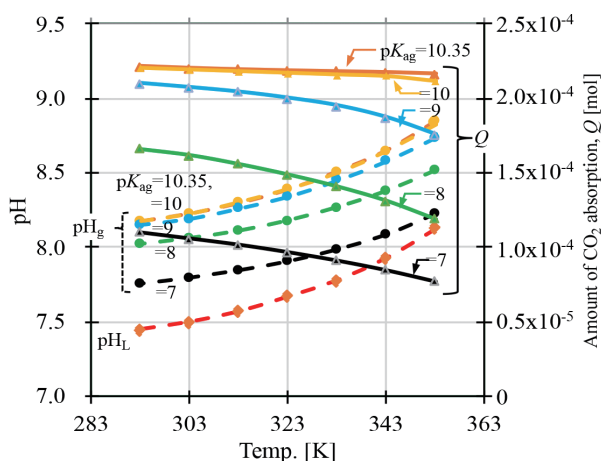


Fig. 2 各温度におけるスラリーのpHおよびCO₂収着量 Q

($pCO_2 = 400\text{ppm}$, $[X]_0 = 0.01\text{mol/g-gel}$, $\beta = 0.035$, Gel/Liquid ratio = 0.5, Total Volume = 0.4)

本研究で検討している温度応答性ハイドロゲルは、LCSTポリマーを骨格に有する高温収縮型ハイドロゲルである。温度に依存して生じるゲルの体積変化によってゲル内に導入したアミンの pK_a が変化する。高温領域においてゲルの体積が減少する（すなわちゲルが収縮する）場合には、アミンの pK_a が減少する。低温領域でゲル中のアミンに吸着したCO₂は、この pK_a の減少によって低温で容易に脱着し放出されることになる。 pK_a はプロトン化されたアミン数（静電吸着サイトの数）に反映することから、当然、CO₂収着量 Q は pK_a に大きく依存する。スラリーの温度をスイングすることによってゲル中のアミンの pK_a 変化を制御する操作では、図中の Q 値ライン間をシフトする収着量の変化を誘発することになることから、そのシフト幅から回収量すなわちサイクル容量を見積もることができる。

Fig. 3 にドナン比の pK_{ag} および温度依存性を示す。ドナン比は系の温度とともに増加

して1に漸近することから、液相—ゲル相間のイオンの濃度差が温度の上昇とともに減少することを示している。先に示したように、ゲル内のpH (pH_g) は、ドナン平衡 ((=固定電荷グループの存在)) により液相のpHよりも高くなる。温度の上昇に応じてアミンの pK_a が小さくなると、ゲル内外のイオンの濃度差が小さくなる方向にドナン比が大きくなり (\sim ドナン比=1に漸近)、ゲル内外のpH差およびスラリーのpHも大幅に減少することになる。また、液相およびゲル相内のpHは β (表面電荷の寄与) が大きくなれば増加することになる。CO₂の吸収量に対する β の影響は、温度が上昇するにつれて小さくなる。ゲル内のpH (pH_g) は直接制御することも観測することも容易ではないため、このプロセスでCO₂の分離と回収のために pH_g を効果的に制御するには、スラリー中の液相の存在が重要になる。本モデルではドナン平衡を想定しているものの、界面におけるイオン種の分配については実験的な裏付けが不十分であるため、今後、界面における分配についての検討が必要である。

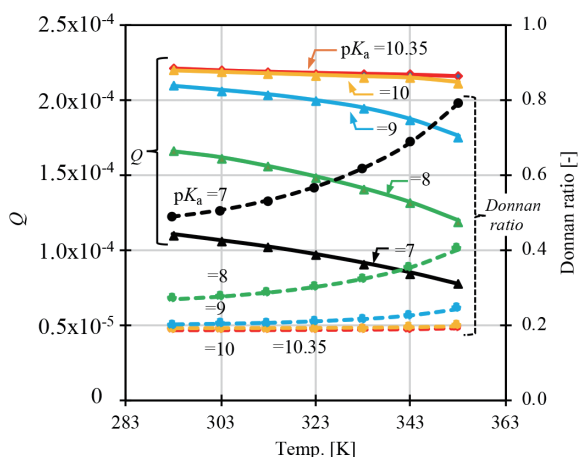


Fig. 3 ドナン比の温度依存性 (Q 値を併記。計算条件はFig. 2のものと同じ)

本ゲルスラリーを用いるCO₂化学吸着プロセスは、容易に脱着/再生プロセスの低温化を達成できるが、主として水分からなるスラリーの熱容量が大きいことからスラリー全体の温度スイングに要する顕熱消費量がプロセスの省エネ化のネックになる。また、蒸気圧分の水蒸気 (蒸発潜熱) に要する熱エネルギー消費も大きい。このため、再生可能エネルギーまたは廃熱の利用は本システムの実用化の前提になると考えらる。気液接触プロセスでは、処理ガスをスラリーと接触させるために消費するブLOWER電力も考慮する必要がある。省エネのCO₂回収プロセスを実現するには、ゲルスラリーの含水量の最適化と気液接触器の設計、ならびにゲルの設計が非常に重要になる。ゲルの組成については、低温で不連続な体積相転移を生じるアミン高含有量の温度応答型ハイドロゲルが理想的である。CO₂回収の効率を高めるために、システムの設置場所の環境条件に応じて、操作条件とゲル組成を最適化することが必要である。

本ゲルスラリープロセスをDACに適用するためには、温度スイングにより消費される

顕熱分のエネルギーをできる限り低減するため、スラリーの含水量を制御する必要がある。省エネCO₂回収プロセスを開発するうえでは、スラリーとゲルの水分量を減らす必要があり、さらに（１）スラリーの含水量の下限の評価、（２）少量の含水量で機能するゲルの設計、（３）熱交換器やヒートポンプを利用した熱の有効利用および（４）プロセス操作の最適化などが必要である。

4. 結論

本研究で開発したCO₂平衡吸着モデルにより、ゲルスラリーシステムにおけるCO₂吸・脱着特性の温度依存性や各プロセスパラメータがサイクル容量に及ぼす影響を考察することが可能である。省エネ化学吸着プロセスとしてゲルスラリープロセスを適用する上で、熱力学的な観点で単位CO₂量の回収に要する詳細なエネルギー評価が必要であるが、スラリーの水分量の削減や低水分量でアミンのpK_aスイングが可能なゲルの分子設計も必要である。

謝辞

NIPAおよびDAMPAAはKJケミカルズ(株)より提供して頂いた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Buijs, W.; Flart, S. Direct air capture of CO₂ with an amine resin: A molecular modeling study of the CO₂ capturing process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 12297–12304, doi:10.1021/acs.iecr.7b02613.
- 2) SanzPerez, E.S.; Murdock, C.R.; Didas, S.A.; Jones, C.W. Direct capture of CO₂ from ambient air. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11840–11876, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00173.
- 3) Bajamundi, C.J.E.; Koponen, J.; Ruuskanen, V.; Elfving, J.; Kosonen, A.; Kauppinen, J.; Ahola, J. Capturing CO₂ from air: Technical performance and process control improvement. *J. CO₂ Util.* **2019**, *30*, 232–239, doi:10.1016/j.jcou.2019.02.002.
- 4) Rao, A.B.; Rubin, E.S. A Technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4467–4475, doi:10.1021/es0158861.
- 5) Gotoh, T.; Tanaka, K.; Arase, T.; Sakohara, S. A Novel thermosensitive gel adsorbent for phosphate ions. *Macromol. Symp.* **2010**, *295*, 81–87, doi:10.1002/masy.200900064.
- 6) Hoshino, Y.; Imamura, K.; Yue, M.; Inoue, G.; Miura, Y. Reversible absorption of CO₂ triggered by phase transition of amine-containing micro- and nanogel particles. *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18177–18180, doi:10.1021/ja3080192.
- 7) Werz, P.D.L.; Kainz, J.; Rieger, B. Thermo- and pH-responsive nanogel particles bearing secondary amine functionalities for reversible carbon dioxide capture and release. *Macromolecules* **2015**, *48*, 6433–6439, doi:10.1021/acs.macromol.5b01367.
 - 8) Feil, H.; Bae, Y.H.; Feijen, J.; Kim, S.W. Mutual influence of pH and temperature on the swelling of ionizable and thermosensitive hydrogels. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5528–5530, doi:10.1021/ma00046a063.
 - 9) Yang, Y.; Mijalis, A.J.; Fu, H.; Agosto, C.; Tan, K.J.; Batteas, J.D.; Bergbreiter, D.E. Reversible changes in solution pH resulting from changes in thermoresponsive polymer solubility. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7378–7383, doi:10.1021/ja211315e.
 - 10) Chen, X.; Wang, Y.; Peiton, R. pH-dependence of the properties of hydrophobically modified polyvinylamine. *Langmuir* **2005**, *21*, 11673–11677, doi:10.1021/la0518039.
 - 11) Kainz, J.; Werz, P.D.L.; Troll, C.; Rieger, B. Temperature and CO₂ responsive polyethylenimine for highly efficient carbon dioxide release. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 9556–9560, doi:10.1039/C4RA13710H.
 - 12) Tanaka, T.; Fillmore, D.; Sun, S.-T.; Nishio, I.; Swislow, G.; Shah, A. Phase transitions in ionic gels. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1636–1639, doi:10.1103/PhysRevLett.45.1636.
 - 13) Seida, Y.; Ichida, H.; Nakano, Y. Surface properties of temperature sensitive N-isopropylacrylamide-copolymer gels. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **1992**, *18*, 346–352, doi:10.1252/kakoronbunshu.18.346.
 - 14) Melekaslan, D.; Okay, O. Temperature dependent swelling behavior of ionic poly (N-isopropylacrylamide) gels in PEG solutions. *Polym. Bull.* **2002**, *49*, 181–188, doi:10.1007/s00289-002-0085-0.
 - 15) Seida, Y.; Nakano, Y. Concept to control the phase behavior of stimuli-sensitive polymer gel. *J. Chem. Eng. Jpn* **1995**, *28*, 425–428, doi:10.1252/jcej.28.425.
 - 16) Katayama, S.; Hirokawa, Y.; Tanaka, T. Reentrant phase transition in acrylamide-derivative copolymer gel. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2641–2643, doi:10.1021/ma00142a032.
 - 17) Jiang, X.; Feng, C.; Lu, G.; Huang, X. Thermoresponsive homopolymer tunable by pH and CO₂. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 1121–1125, doi:10.1021/mz5005822.
 - 18) Inomata, H.; Goto, S.; Otake, K.; Saito, S. Effect of additives on phase transition of N-Isopropylacrylamide gels. *Langmuir* **1992**, *8*, 687–690, doi:10.1021/la00038a064.
 - 19) Nagasawa Y.; Seida Y.; Gotoh T.; Furuya E. Influence of hydrophobicity of backbone polymer in thermo-responsive hydrogel with immobilized amine on cycle capacity for absorption and recovery of CO₂. *Polymers* **2019**, *11* (6) , 1024, 18p, doi: 10.3390/polym11061024.
 - 20) Liu, Q.S.; Fukuda, K.; Matsuda, T. Study of solution process of carbon dioxide in seawater. *J. Jpn. Inst. Mar. Eng.* **2006**, *41*, 144–149, doi:10.5988/jime.41.SI_144.
 - 21) Ishida, T.; Kawai, K.; Ichiba, D.; Sato, R. A model for dissolution of carbon dioxide

- gas in high pH solution based on chemical kinetics. *Doboku Gakkai Ronbunshu E* **2010**, *66*, 80–93, doi:10.2208/jsceje.66.80.
- 22) Plummer, L.N.; Busenberg, E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90 °C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O . *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1011–1040, doi:10.1016/0016-7037(82)90056-4.
- 23) Liu, H.; Li, M.; Idem, R.; Tontiwachwuthikul, P.T.; Liang, Z. Analysis of solubility, absorption heat and kinetics of CO_2 absorption into 1-(2-hydroxyethyl) pyrrolidine solvent. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *162*, 120–130, doi:10.1016/j.ces.2016.12.070.
- 24) Xiao, M.; Liu, H.; Gao, H.; Liang, Z. CO_2 absorption with aqueous tertiary amine solutions: Equilibrium solubility and thermodynamic modeling. *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, *122*, 170–182, doi:10.1016/j.jct.2018.03.020.
- 25) Tetens, O. Über einige meteorologische begriffe. *Z. Geophys.* **1930**, *6*, 297–309.
- 26) 花井哲也、膜とイオン、化学同人、273p, 1979